

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-327842

(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C08K 3/22

C08K 3/28

C08K 3/32

(21)Application number : 2002-134524

(71)Applicant : ISHIZUKA GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 09.05.2002

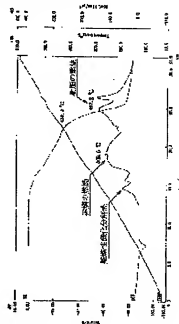
(72)Inventor : ODA TATSUAKI

(54) FLAME RETARDANT AND FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame retardant imparting a high flame retardancy to a resin while suppressing content of a hydrous metal compound at a reduced amount, and to provide a flame retardant resin composition compounded with the flame retardant.

SOLUTION: The flame retardant comprises the hydrous metal compound, a nitrate and phosphorus or a phosphorus compound as the component imparting the flame retardancy to the resin. The degradation of the resin compounded with the flame retardant is promoted at a temperature region lower than the starting temperature of burning.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-327842

(P 2 0 0 3 - 3 2 7 8 4 2 A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

| | | | |
|----------------------------|------|------------|--------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | 7-73-1' (参考) |
| C08L101/00 | | C08L101/00 | 4J002 |
| C08K 3/22 | | C08K 3/22 | |
| 3/28 | | 3/28 | |
| 3/32 | | 3/32 | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全6頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2002-134524 (P 2002-134524) | (71) 出願人 | 000198477 石塚硝子株式会社 愛知県名古屋市中区高辻町11番15号 |
| (22) 出願日 | 平成14年5月9日 (2002. 5. 9) | (72) 発明者 | 小田 達明 愛知県名古屋市中区高辻町11番15号 石塚硝子株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100095751 弁理士 菅原 正倫 |

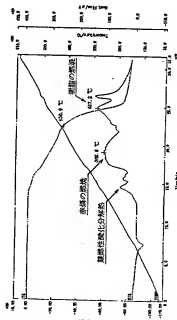
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃剤および難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 水和金属化合物の含有量を低く抑えつつも、樹脂に高い難燃性を付与することができる難燃剤、およびその難燃剤を添加した難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の難燃剤は、樹脂に難燃性を付与する成分として、水和金属化合物と、硫酸化合物と、リンまたはリン化合物とを含有する。このような難燃剤を添加した樹脂は、樹脂の燃焼が開始するよりも低温の温度域において、樹脂の分解が促進される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 難燃成分として、水和金属化合物と硝酸化合物とリンまたはリン化合物とを含有することを特徴とする難燃剤。

【請求項 2】 前記水和金属化合物が水酸化アルミニウムである請求項 1 記載の難燃剤。

【請求項 3】 前記硝酸化合物が硝酸アンモニウムである請求項 1 または 2 記載の難燃剤。

【請求項 4】 前記リンが赤燐である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の難燃剤。

【請求項 5】 難燃成分として、水和金属化合物と硝酸化合物とリンまたはリン化合物とを含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃剤および難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムに代表される水和金属化合物は、ノンハロゲンのエコロジカルな難燃剤として広く使用されている。しかし、それらのみで高い難燃性を得るには、樹脂に対して多量に添加しなければならず、成形性や物性の低下を免れ得ない。

【0003】 一方、これらの水和金属化合物と併せて少量の硝酸塩を樹脂に添加することで、難燃性を顕著に高めることができるという知見が、本発明者によって特願 2001-31288 号に記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、より一層高い難燃性（たとえば UL 94 の燃焼試験で V-0 レベル以上）を得るには、水和金属化合物および硝酸塩の合計添加量を増やさざるを得なかった。特に、LLDPE (linear low density polyethylene) や VLDPE (very low density polyethylene) など、水和金属化合物に硝酸塩を組み合わせた難燃剤を以てしても高い難燃性を付与し難い材料に対して有効な難燃剤が望まれている。そこで本発明は、水和金属化合物および硝酸塩の添加量を低く抑えつつも、高い難燃性を樹脂に付与できる難燃剤と、その難燃剤を添加した難燃性樹脂組成物を提供する課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】 上記課題を解決する本発明の難燃剤は、樹脂に難燃性を付与する成分（難燃性付与成分または難燃成分という）として、水和金属化合物と硝酸化合物とリンまたはリン化合物とを含有することを特徴とする。

【0006】 水和金属化合物と硝酸化合物とを組み合わせた難燃剤は、樹脂を酸分解する作用を有する。一方、リン系難燃剤は、樹脂を炭化させて炭化層を形成

し、それによって空気の進入を遮断する作用があるとされている。本発明においては、これらの作用が協奏的に進行し、樹脂に高い難燃性を付与すると考えられる。さらには、水和金属化合物、硝酸化合物およびリンまたはリン化合物が相互作用する結果、難燃性を顕著に向上させていることも考え得る。このような難燃剤は、特に、LLDPE や VLDPE など、水和金属化合物と硝酸化合物との組み合わせによりもたらされる難燃作用を以てしても、高い難燃性を付与し難い樹脂材料に対して有効である。

【0007】 リンまたはリン化合物としては、公知のリン系難燃剤を用いることができる。したがって、リン化合物を総称してリン系難燃剤ともいう。リン系難燃剤は、たとえばリン酸エステル、リン酸アンモニウムやポリリン酸アンモニウムなどのリン酸塩、赤燐を例示することができる。なかでも、赤燐は少ない添加量で高い難燃性を樹脂に付与することができること、電気特性の低下がほとんどないことなどの理由から好適である。

【0008】 硝酸化合物としては、硝酸塩、硝酸エステルなどを用いることができる。金属硝酸塩としては、たとえば硝酸亜鉛六水和物、硝酸ニッケル六水和物、硝酸銅六水和物、硝酸鉄九水和物、硝酸アルミニウム九水和物、硝酸セリウム六水和物、硝酸アンモニウムセリウム等を例示できる。他の有機または無機硝酸化合物としては、たとえば、硝酸アセチル ($C_2H_5NO_3$)、硝酸アニリン ($C_6H_5NO_3$)、硝酸メチル (CH_3NO_3) や硝酸エチル ($C_2H_5NO_3$) や硝酸ブチル ($C_4H_9NO_3$) や硝酸イソamil ($(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2NO_3$) や硝酸イソブチル ($(CH_3)_2CHCH_2CH_2NO_3$) や硝酸イソプロピル ($(CH_3)_2CHCH_2NO_3$) の等、硝酸エステル (RONO₃)、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3)、硝酸グアニジン ($C_4H_5N_5O_3$)、硝酸酢酸セルロース (ニトロアセチルセルロース)、硝酸セルロース (ニトロセルロース)、硝酸尿素 ($HNO_3 \cdot CO(NH_2)_2$)、硝酸ヒドラジニウム ($N_4H_6NO_3$)、硝酸ヒドロキシルアンモニウム (DNH_3OHNO_3)、硝酸ペンゼンジアニウム ($C_6H_5N_3O_3$) 等を例示することができる。

【0009】 中でも、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) は安価であること、樹脂を着色することがないこと、分解開始温度も比較的高温であることなどの理由から本発明に用いる硝酸化合物として適している。なお、硝酸化合物の代替として、亜硝酸化合物、次亜硝酸化合物を用いることもできる。

【0010】 水和金属化合物は、一般式 $M_m \cdot O_n \cdot XH$ 、 O (M は金属、 m , n は金属の原子価によって定まる 1 以上の整数、 X は含有結晶水の数) で表される化合物またはそれを含む複塩であり、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、カルシウム・アルミネート水和物 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$)、ハイドロタルサイト (Mg)、 Al 、 OH 、 CO_3 、 $4H_2O$ などを用いることができる。なかでも、水酸化アルミニウムまたは

水酸化マグネシウムは、従来から難燃剤として広く使用されていることから、本発明に用いる材料としても好適である。その他にも、水酸化亜鉛、水酸化セリウム、水酸化鉄、水酸化銅、水酸化チタン、水酸化バリウム、水酸化ベリウム、水酸化マンガン、水酸化ストロンチウム、水酸化ジルコニウムおよび水酸化ガリウムから選ばれる金属水酸化物、またはその金属水酸化物を含むペーパイト等の鉱物、塩基性炭酸マグネシウム等を用いることも可能である。

【0011】水和金属化合物は、平均粒径が0.1~100 μmの粉末に微粉砕したものを樹脂に添加するのが一般的である。この点については、硝酸化合物およびリン系難燃剤についても同様である。また、水和金属化合物、硝酸化合物およびリン系難燃剤を樹脂に添加する方法に関しては、各々の粉末を樹脂基材中に分散させる使用形態を採用することができる。なお、水和金属化合物、硝酸化合物およびリン系難燃剤の各粉末には、不可避不純物が含まれることはいうまでもない。

【0012】水和金属化合物、硝酸化合物およびリン系難燃剤の各粉末には、樹脂との親和性、さらには成形性を向上させるための表面処理を施すことが好ましい。特に表面処理を施した赤燐は、ホスフィンの発生量も低減されるので望ましい。表面処理剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニート系カップリング剤、脂肪酸系としてステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エリオステアリン酸、脂肪酸塩として前記した各脂肪酸のCa塩、Zn塩、非イオン系界面活性剤としてポリエチレングリコール誘導体、ポリエチレン系またはポリプロピレン系ワックス類、カルボン酸系カップリング剤、リン酸系カップリング剤などを用いるとよい。

【0013】一方、本発明の難燃性樹脂組成物に使用する樹脂としては、様々な密度のポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート（EEA）、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレンポリプロピレンジエン共重合体（EPDM）等のポリオレフィン系樹脂が好適である。

【0014】樹脂100質量部に対する水和金属化合物、硝酸化合物およびリン系難燃剤の添加量、水和金属化合物が10質量部以上100質量部以下（好ましくは20質量部以上70質量部以下）、硝酸化合物が0、

1質量部以上20質量部以下（好ましくは1質量部以上10質量部以下）、リン系難燃剤が0、1質量部以上20質量部以下（好ましくは1質量部以上10質量部以下）の範囲で調整するとよい。各々の添加量が増加するほど樹脂の成形性が低下するうえ、コスト増大にもつながる。他方、添加量が少なすぎると高い難燃性を付与することができなくなる。また、赤燐を用いる場合は、樹脂の着色が懸念されるので上記の添加量にするのがよい。

【0015】樹脂の成形方法としては、射出成形、圧縮成形、トランスファ成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、積層成形、シートフォーミングなどの公知の方法を採用することができる。また、本発明の難燃剤は、水和金属化合物粉末と、硝酸化合物粉末と、リン系難燃剤を所定の配合比で混ぜ合わせた混合粉末の形態とするか、添加対象となる樹脂と同一または異なる樹脂基材中に各粉末を高濃度で分散混合して、ペレットまたは顆粒状にしたマスターバッチの形態とするかである。マスターバッチの製造に際して、あるいは上記混合粉末を樹脂に添加するに際して、ステアリン酸カルシウムなどの金属石けん、ポリエチレンワックスなどの分散剤を用いることも可能である。

【0016】

【実施例】本発明の効果を確かめるために以下の試験を行った。まず、硝酸アンモニウム粉末（ナカライテスク社製）と、水酸化アルミニウム粉末（昭和電工社製H42S）と、赤燐粉末と、VLDPE（住友化学社製VL200）またはLLDPE（日本ポリケム社製ノバテックUJ960）とを表中に記載の配合量で混練したのち、二軸押出・射出成形法により樹脂成形体を作製した（実施例1~7）。成形温度は、約200℃とした。なお、赤燐粉末には、赤燐1（燐化学工業社製ノババレット120）、赤燐2（燐化学工業社製ノババレット5）、赤燐3（日本化学工業社製ノババレット）を使い分けた。また、比較例として、水酸化アルミニウムと、赤燐1と、VLDPEとからなる樹脂成形体を併せて作製した。これらの樹脂成形体について、UL94に規定された燃焼性試験（第5版：1996年10月26日によるもの）を行った。結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 比較例 |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| VLDPE[質量部] | 100 | 100 | 100 | 100 | — | — | 100 | 100 |
| LLDPE[質量部] | — | — | — | — | 100 | 100 | — | — |
| Al(OH) ₃ [質量部] | 70 | 70 | 70 | 50 | 70 | 30 | — | 70 |
| NH ₄ NO ₃ [質量部] | 7 | 7 | 5 | 7 | 7 | 3 | 70 | — |
| 赤燐1[質量部] | 3 | — | 3 | 3 | 3 | 5 | 7 | 3 |
| 赤燐2[質量部] | — | 3 | — | — | — | — | — | — |
| 赤燐3[質量部] | — | — | — | — | — | — | 10 | — |
| 成形性 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 |
| UL94V | V-0 | V-0 | V-0 | V-2 | V-0 | V-2 | V-2 | burn |

【0018】本発明品である実施例1～3、5については、樹脂100質量部に対して難燃成分の総計が80質量部という低添加にてV-0レベル、水酸化アルミニウムの添加量を少なくした実施例4、6、7についてもV-2レベルの難燃性を得ることができた。VLDPEやLLDPEといった低密度ポリエチレンは非常に燃えやすく、高い難燃性を付与することが最も困難な樹脂の1つである。本発明によれば、安価な水酸化アルミニウムベースでありながらも、質量換算でそれらの樹脂基材よりも少ない添加量にてV-0レベルという、注目し値する結果が得られた。他方、比較例では、難燃性を確認することはできなかった。

【0019】次に、以下の3通りの系についてTGD-TA測定を行った(TGD-TA: thermogravimetry-differential thermal analysis)。

- ・系1: LLDPE
- ・系2: LLDPE (100質量部) + 水酸化アルミニウム (5質量部) + 硝酸アンモニウム (5質量部)
- ・系3: LLDPE (100質量部) + 水酸化アルミニウム (50質量部) + 硝酸アンモニウム (5質量部) + 赤燐1 (5質量部)

TGD-TA測定にはリガク社製の示差熱重量分析装置を用い、昇温速度は20℃/min、測定雰囲気は大気中、リファレンスはアルミナとした。系1の測定結果を図1、系2を図2、系3を図3にそれぞれ示す。

【0020】図1に現れているDTA曲線の大きなピークが、樹脂の燃焼によるものであることは明らかである。次に、図2のTG曲線より分かるように、質量減少

開始温度が低温側にシフトし、質量減少もLLDPE単独の系に比べて緩やかである。質量減少開始温度の低温側へのシフトは、硝酸アンモニウムと水酸化アルミニウムによる樹脂分解が開始したことを示している。すなわち、DTA曲線に現れる279℃付近のピークは、硝酸アンモニウムおよび水酸化アルミニウムによって起こる樹脂分解のピーク(難燃性酸分解熱)であると考えられる。

【0021】次に、図3に示すスペクトルにおいては、369℃付近に赤燐に由来すると考えられるブロードなピークが観察される。加えて、図2のスペクトルで観察された硝酸アンモニウムおよび水酸化アルミニウムによって起こる樹脂の分解に伴うピーク(難燃性酸分解熱)も観察される。系3の組成物の質量は、430℃を超えた温度領域で急激に減少している。以上より、系3の樹脂組成物においては、赤燐が発揮する難燃作用と、硝酸アンモニウム+水酸化アルミニウムによる樹脂の分解作用とが相俟って、樹脂に高い難燃性を付与している。それらの作用は、樹脂の燃焼温度よりも低い温度域において、協奏的に発揮されるものと考えられる。

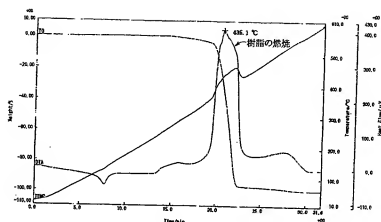
【図面の簡単な説明】

【図1】LLDPEのTG-DTA曲線。

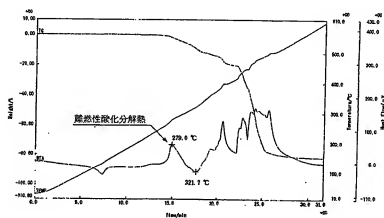
【図2】LLDPE、水酸化アルミニウムおよび硝酸アンモニウムとからなる組成物のTG-DTA曲線。

【図3】LLDPE、水酸化アルミニウム、硝酸アンモニウムおよび赤燐とからなる組成物のTG-DTA曲線。

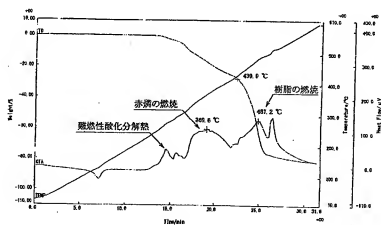
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 A0022 BB031 BB061 BB071
BB121 BB151 BB221 BE031
DA058 DE076 DE086 DE096
DE106 DE116 DE136 DE146
DE286 DF037 DH048 DH058
ES007 EV187 EW048 FD136
FD137